

Dental composition comprising aziridine polyether, softeners, fillers and other active agents

Patent number: DE10001747

Also published as:

Publication date: 2001-07-26

WO0152792 (A1)

Inventor: WANKE ERICH (DE); ECKHARDT GUNTHER (DE);

US6919386 (B2)

ROAS PETER (DE)

US2003109596 (A1)

Applicant: ESPE DENTAL AG (DE)

EP1248588 (B1)

Classification:

AU772056 (B2)

- International: C08L71/02; C08K5/103; A61K6/087; A61K6/10

- european: A61K6/087; A61K6/10

Application number: DE20001001747 20000117

Priority number(s): DE20001001747 20000117

[Report a data error here](#)

Abstract of DE10001747

A dental composition comprising aziridine polyether, softeners, fillers and other active agents Dental composition comprises: (A) 30-56 wt.% aziridine polyether containing below 5 wt.% cyclic polyethers; (B) 30-45 wt.% softeners comprising (B1) compounds of mol. wt. below 500, (B2) non-animal glycerin triacetyl esters of mol. wt. 500-2000 and (B3) compounds of mol. wt. above 2000; (C) 10-15 wt.% fillers; and (D) 4-10 wt.% other active agents. The ratio of (A) to (C) is 1.2-2.1 and the ratio of (B1) to (B3) is 1:0.8-2.3. Independent claims are included for: (1) a container containing the compositions; and (2) a mixer containing the composition.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 01 747 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁷:
C 08 L 71/02
C 08 K 5/103
A 61 K 6/087
A 61 K 6/10

⑳ Aktenzeichen: 100 01 747.9
㉑ Anmeldetag: 17. 1. 2000
㉒ Offenlegungstag: 26. 7. 2001

DE 100 01 747 A 1

㉑ Anmelder:
ESPE Dental AG, 82229 Seefeld, DE

㉒ Erfinder:
Wanek, Erich, Dr., 86916 Kaufering, DE; Eckhardt,
Gunther, Dr., 82346 Andechs, DE; Roas, Peter, 82396
Pähl, DE

⑤6 Entgegenhaltungen:

DE	32 46 654 C2
DE-PS	17 45 810
DE	197 40 234 A1
DE	195 05 896 A1
EP	04 21 371 A2
EP	01 10 429 A2

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Zubereitungen auf Polyetherbasis und deren Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft Zubereitungen, enthaltend
(A) 30 bis 56 Gew.-% Aziridinopolyether mit einem Gehalt
von cyclischen Polyethern kleiner als 5,0 Gew.-%;
(B) 30 bis 45 Gew.-% Verbindungen, die eine Weichstel-
lung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken;
(C) 10 bis 15 Gew.-% Füllstoffe;
(D) 4 bis 10 Gew.-% weitere Wirkstoffe;
mit den Maßgaben, dass
• das Gewichtsverhältnis zwischen den Bestandteilen (A)
und (C) zu den Verbindungen des Bestandteils (B) 1,2 bis
2,1 beträgt;
• der Bestandteil (B) aus Verbindungen mit Molmassen
kleiner 500 g/Mol (B1) und aus Trisacylestern des Glyce-
rins nicht tierischen Ursprungs mit Molmassen zwischen
500 bis 2000 g/Mol (B2) sowie aus Verbindungen mit Mol-
massen größer 2000 g/Mol (B3) besteht und
• das Gewichtsverhältnis zwischen (B1) und (B3) 1 : 0,8
bis 1 : 2,3 beträgt,
sowie deren Verwendung.

DE 100 01 747 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Zubereitungen auf der Basis von Aziridinopolyethern und ihre Verwendung zur Herstellung von Dentalmaterialien, insbesondere von Abformmaterialien.

- 5 Die Herstellung von Polyetherderivaten und ihre Verwendung in Dentalmaterialien ist seit langem bekannt. So beschreibt beispielsweise die DE-C-17 45 810 die Herstellung von Formkörpern auf der Basis von Aziridinopolyethern. In den Schriften DE-C-32 46 654, EP-A-0 421 371 und EP-A-0 110 429 ist die Verwendung von Aziridinopolyethern in Polyetherabformmassen beschrieben.

- Die Abformung der konkreten Verhältnisse im Mund des Patienten mit Hilfe geeigneter Abformmassen ist die Voraussetzung zur Herstellung von passgenauen Prothesen, Kronen und Brücken, Inlays und Onlays.

Von den bekannten Abformmassen zeichnen sich die auf Aziridinopolyethern basierenden Massen durch ihren hydrophilen Charakter aus, was eine sehr hohe Präzision der Abdrücke möglich macht.

- Nachteilig ist an diesen Massen allerdings, dass sie sich nicht allzu leicht entformen lassen. Das heißt, dass die Entformbarkeit des Abdrucks bei der Abdrucknahme sowie die Entformbarkeit des Gipsmodells nach dem Ausgießen des Abdrucks nicht zufriedenstellend sind.

- 15 In der DE-A-197 40 234 werden Dentalmassen auf der Basis von Polyetherderivaten beschrieben, die dadurch gekennzeichnet sind, dass ihr Gehalt an cyclischen oligomeren Polyethern kleiner als 5,0% ist. Es wird beschrieben, dass die in den Polyethermassen vorhandenen cyclischen Polyetheroligomeren für die schlechte Entformbarkeit des Abdrucks bei der Abdrucknahme sowie eine schlechte Entformbarkeit des Gipsmodells nach dem Ausgießen des Abdrucks verantwortlich sind.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, Dentalmassen auf der Basis von Aziridinopolyethern bereitzustellen, die sich durch eine erleichterte Entformbarkeit auszeichnen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch Zubereitungen und daraus hergestellten Dentalmassen, wie sie in den Ansprüchen beschrieben sind.

- 25 Es wurde gefunden, dass man die Entnehmbarkeit des Abdrucks und die Entformbarkeit des Gipsmodells unter Beibehaltung der hohen Abdruckpräzision auch bei Aziridinopolyether-basierten Abformmaterialien mit einem verringerten Gehalt von cyclischen Polyethern noch weiter verbessern kann, wenn man durch die Auswahl der Wirkstoffe und der Konzentrationsverhältnisse der Wirkstoffgruppen in der aus der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente angemischten Abformzubereitung niedrige Härten der abgebundenen Elastomermasse einstellt.

- 30 Dabei war überraschend und nicht vorhersehbar, dass deutlich niedrigere Härtewerte bei etwa gleicher Konsistenz der angemischten Abformzubereitungen im Vergleich zu den bisher beschriebenen Abformmassen auf Basis von Aziridinopolyethern erreichbar sind und dass sich das Anfließverhalten der erfindungsgemäßen Abformzubereitungen gegenüber den Abformmassen entsprechend dem Stand der Technik deutlich verbessert, was sich in einer höheren Zeichnungsschärfe auswirkt.

- 35 Damit werden auch schwierige klinische Situationen, wie die Abformung subgingival gelegener Präparationsgrenzen in Anwesenheit von Blut und Speichel, besser handhabbar.

Dentalmassen auf Polyetherbasis im Sinne dieser Erfindung haben vorzugsweise Shore A-Härten im Bereich von 45 bis 55.

- Die aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen formulierten Dentalmassen umfassen insbesondere zwei Komponenten, nämlich die Katalysatorkomponente und die Basiskomponente.

Dabei enthält die Katalysatorkomponente mindestens eine Startersubstanz und die Basiskomponente die Aziridinopolyether.

- Die einzelnen Wirkstoffe oder Wirkstoffgruppen, die zur Erzielung einer guten Verarbeitbarkeit und zur Erlangung der gewünschten Eigenschaftskombination der ausgehärteten Elastomeren geeignet sind, können anteilig in der Katalysatorkomponente und der Basiskomponente oder in nur einer der Komponenten enthalten sein.

Die Aufteilung dieser Wirkstoffe auf die Komponenten richtet sich nach dem angestrebten Mischungsverhältnis, der leichten Anmischbarkeit und der ausreichenden Lagerbeständigkeit der so entstehenden Substanzgemische in den getrennt gelagerten Komponenten.

Diese Aufteilung kann durch entsprechende Versuchsreihen optimiert werden.

- 50 Die erreichbaren Eigenschaften während der Abdrucknahme und in den ausgehärteten Abformmaterialien hängen überwiegend von der Mischgüte und der Gesamtzusammensetzung der Abformzubereitung ab.

Eine ausreichende Mischgüte wird bei der Handanmischung beispielsweise durch intensives Anspateln auf einem Anmischblock bis zu einer gleichmäßigen Färbung des Gemisches aus den unterschiedlich eingefärbten Komponenten erreicht.

- 55 Vorteilhaft ist die praktische Durchführung der Mischung mittels kontinuierlicher Mischer, meist bestehend aus einer Volumendosiereinheit und statischen oder dynamischen Mischelementen.

Mit diesen Geräten ist eine ausreichende Mischgüte erreichbar, was leicht an der gleichmäßigen Färbung kontrolliert werden kann.

- 60 Üblicherweise wird bei Dentalmassen auf Polyetherbasis das Volumenmischverhältnis zwischen Katalysatorkomponente und Basiskomponente auf Werte von 1 : 1 bis 1 : 10 eingestellt, wobei die Einstellungen 1 : 2 und 1 : 5 besonders bevorzugt sind.

Die erfindungsgemäßen Dentalmassen auf Polyetherbasis mit verbesserter Entformbarkeit und verbessertem Anfließverhalten werden aus Zubereitungen erhalten, enthaltend:

- 65 (A) 30 bis 56 Gew.-%, bevorzugt 41 bis 54 Gew.-% von Aziridinopolyethern mit einem Gehalt von cyclischen Polyethern kleiner als 5,0 Gew.-% und bevorzugt kleiner als 0,9 Gew.-%;
(B) 30 bis 45 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 42 Gew.-% von Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken;

(C) 10 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 12 bis 14 Gew.-% Füllstoffe;

(D) 4 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 4 bis 7 Gew.-% an weiteren Wirkstoffen, wie Farbmitteln, Aromen, Startern, Verzögerern, Beschleunigern und Tensiden;

mit den Maßgaben, dass

- das Gewichtsverhältnis zwischen den Bestandteilen (A) und (C) zu den Verbindungen des Bestandteils (B) 1,2 bis 2,1, bevorzugt 1,3 bis 1,9 beträgt,
- der Bestandteil (B) aus Verbindungen mit Molmassen kleiner 500 g/Mol (B1) und aus Trisacylestern des Glycerins nicht tierischen Ursprungs mit Molmassen zwischen 500 bis 2000 g/Mol (B2) sowie aus Verbindungen mit Molmassen größer 2000 g/Mol (B3) besteht und
- das Gewichtsverhältnis zwischen (B1) und (B3) 1 : 0,8 bis 1 : 2,3 beträgt.

Die gemäß Bestandteil (A) eingesetzten Aziridinopolyethern können aus Polyetherpolyolen hergestellt werden, die bevorzugt durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und Ethylenoxid im Molverhältnis 10 : 1 bis 1 : 1, vorzugsweise 5 : 1 bis 3 : 1 in Gegenwart starker Säure, wie beispielsweise Borfluorid-Etheraten hergestellt werden.

Es ist ebenfalls möglich, Polyetherpolyole einzusetzen, die neben Tetrahydrofuran-Einheiten auch Ethylenoxid-Einheiten und bzw. oder Propylenoxid-Einheiten enthalten.

Die Polyetherpolyole besitzen mindestens 2 Hydroxylgruppen, können aber auch bis zu 20 Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten.

Die Molmassen (M_n) der zur Funktionalisierung eingesetzten Polyetherpolyole liegen üblicherweise im Bereich von 500 bis 20000 g/Mol, bevorzugt im Bereich von 2000 bis 10000 g/Mol. Die Funktionalisierung mit Aziridinogruppen kann beispielsweise nach dem in der DE-C-17 45 810 beschriebenen Verfahren erfolgen.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen weichen Dentalmassen werden als Bestandteil (A) bevorzugt Bis-Aziridinopolyether mit Aziridinoäquivalentmassen von 2000 bis 4000 g/Äquivalent verwendet, wobei der Polyetherteil aus Oxytetramethylen- und Oxydimethylen-Einheiten vorzugsweise im Verhältnis 4 : 1 bis 3 : 1 besteht und der Anteil an oligomeren cyclischen Ethern in den Bis-Aziridinopolyethern kleiner als 0,5 Gew.-%, bevorzugt kleiner als 0,3 Gew.-% ist.

Die Entfernung der cyclischen oligomeren Polyether kann sowohl auf der Verfahrensstufe der Polyetherpolyole als auch nach deren Funktionalisierung mit Aziridinogruppen erfolgen, wobei destillative und extraktive Verfahren oder die Membrantrennung anwendbar sind.

Ein typisches Verfahren zur Herstellung eines Aziridinopolyethers, der weitgehend von oligomeren cyclischen Ethern befreit wurde, ist im Herstellungsbeispiel 2 von DE-A-197 40 234 beschrieben.

Zur Erzielung der gewünschten Eigenschaften enthalten die Abformmassen 30 bis 45 Gew.-% an Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken.

Solche Verbindungen können sowohl typische Weichmacher sein, wie sie auch für andere polymere Systeme angeboten werden, wie Ester von mehrwertigen Carbonsäuren, polyaromatische Verbindungen und Sulfonsäureester oder Verbindungen, die außer der Weichstellung auch andere Effekte wie beispielsweise Tensidwirkung, Erhöhung der Standfestigkeit und Verbesserung des Fließverhaltens bewirken.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass das gewünschte Eigenschaftsbild weicher Dentalmassen auf Polyetherbasis, ausgehend von im Gehalt an oligomeren cyclischen Polyethern stark reduzierten Aziridinopolyethern insbesondere dann erreicht werden kann, wenn spezielle Verbindungsklassen dieser die Weichstellung bewirkenden Verbindungen eingesetzt werden und ein bestimmtes Verhältnis dieser Verbindungsklassen untereinander eingehalten wird.

So enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß Bestandteil (B) drei Verbindungsklassen von Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken, nämlich

- (B1) typische Weichmacher mit Molmassen kleiner 500 g/Mol,
- (B2) bei Raumtemperatur feste Trisacylglyceride mit Molmassen im Bereich von 500 bis 2000 g/Mol,
- (B3) bei Raumtemperatur flüssige Polymere mit Molmassen über 2000 g/Mol,

wobei das Gewichtsverhältnis zwischen (B1) und (B3) 1 : 0,8 bis 1 : 2,3 beträgt.

Als Verbindungen gemäß dem Anteil (B1) werden unterschiedliche Weichmachertypen eingesetzt, darunter typische Weichmacher vom Estertyp, wie:

- C_{12} - bis C_{15} -Alkylactate,
- Ethyl- oder Butylester der Citronensäure oder der Acetylcitronensäure,
- Phthalsäureester längerer verzweigter Alkohole, wie Bis(2-ethylhexyl)-phthalat oder Phthalsäurepolyester,
- C_2 - bis C_{18} -Dialkylester von C_2 - bis C_6 -Dicarbonsäuren, wie Bis(2-ethylhexyl)-adipat, Dioctylmalat, Diisopropyladipat,
- aromatische und aliphatische Sulfonsäureester, wie C_2 - bis C_{20} -Alkylsulfonsäureester des Phenols oder von C_1 - bis C_{18} -Alkanolen

und typische aromatische Weichmacher, wie:

- Polyphenyle in einem weiten Viskositätsbereich, einschließlich wachsartiger Polyphenyle (Ta. Monsanto),
- Dibenzyltoluol,
- Isomerengemische von C_{20} - bis C_{30} -Aromaten,

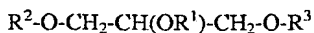
wobei die Verwendung von Gemischen aus Weichmachern des Estertyps und des aromatischen Typs bevorzugt ist.

Ein Beispiel für ein bevorzugtes Gemisch ist Acetyltributylcitrat und Dibenzyltoluol.

Gemäß Bestandteil (B2) werden Trisacyl ester des Glycerins nicht tierischen Ursprungs eingesetzt.

Der Bestandteil (B2) kann aus modifizierten Fetten pflanzlichen Ursprungs, wie beispielsweise aus hydriertem Palmöl oder Sojaöl oder aus synthetischen Fetten bestehen.

- 5 Geeignete Fette sind in der DE-A-197 11 514 beschrieben, auf die hier vollinhaltlich Bezug genommen wird. Besonders geeignet sind Avocadoöl, Baumwollsaatöl, Erdnussöl, Kakaobutter, Kürbiskernöl, Leinöl, Maiskeimöl, Olivenöl, Palmöl, Reisöl, Rüböl, Saffloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumenöl, Traubenkernöl, Weizenkeimöl, Borneotalg, Fulwatalg, Hanföl, Illipébutter, Lupinienöle, Kandelnussöl, Kapoköl, Katiaufett, Kenafsaamenöl, Kekunaöl, Mohnöl, Mowrahbutter, Okraöl, Perillaöl, Salbutter, Sheabutter und Tungöl, sofern diese Fette vor ihrer Verwendung gehärtet wurden. Als geeignet gehärtete Fette werden solche betrachtet, deren Jod-Zahl (gemessen nach der Norm DGF C-V 11b) 10 kleiner als 20 ist. Besonders bevorzugt sind Fette, deren Jod-Zahl kleiner als 5 ist. Die Durchführung von Fetthärtungen ist beispielsweise in "Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie", 4. Aufl., Band 11, S. 469 beschrieben. Ebenso 15 verwendbar sind Mischungen dieser natürlich vorkommenden Fette, sowie künstlich hergestellte Fette, wie Softisan 154 oder Dynasan 118 (Fa. Hüls). Die Herstellung derartiger künstlicher Triacylglyceride ist für den Fachmann relativ einfach und kann beispielsweise aus Glycerin und den entsprechenden Fettsäuremethylestern erfolgen. Derartige Veresterungsreaktionen sind u. a. in "Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie", Bd. E5/Teil 1, S. 659 ff. beschrieben. Bevorzugte Triacylglyceride entsprechen der Formel:



- 20 in welcher R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander $C_{11}H_{23}CO$, $C_{13}H_{27}CO$, $C_{15}H_{31}CO$ oder $C_{17}H_{35}CO$ bedeuten. Auch Gemische solcher Triacylglyceride kommen in Betracht.

Gemäß Bestandteil (B2) der vorliegenden Erfindung werden bevorzugt künstliche Fette mit einem Stearoylgehalt von mehr als 65 Gew.-% des Triglycerids eingesetzt.

- 25 Eine besondere Wirkung geht von den flüssigen polymeren Verbindungen in den erfindungsgemäßen Zubereitungen aus. Diese Verbindungen mit Molmassen über 2000 g/mol können unterschiedlichen Verbindungstypen, wie dem Polyethertyp, Polyestertyp, Polyurethantyp, Polycarbonattyp, Polyolefintyp angehören, wobei als Endgruppen Hydroxyl-, Ether-, Alkyl- und Acylgruppen bevorzugt sind.

- Die Auswahl der Endgruppen und ggf. weiterer funktioneller Gruppen erfolgt vorzugsweise derart, dass während der 30 Lagerung der beiden Komponenten und nach der Mischung keine unerwünschten Reaktionen ablaufen.

Besonders bevorzugte Endgruppen sind die primäre und die sekundäre OH-Gruppe sowie die Acetylgruppe.

Eine spezielle Verbindungsklasse von flüssigen Polymeren stellen solche vom Polyethertyp dar.

Hierbei zeichnen sich solche Polyether besonders aus, die die gleiche oder eine ähnliche Molmasse besitzen, wie die in Bestandteil (A) verwendeten Aziridinpolyether.

- 35 Bis-Hydroxyl- oder Bis-Acetyl-polyether aus Oxytetramethylen- und Oxydimethylen-Einheiten im Verhältnis 4 : 1 bis 3 : 1 und Molmassen im Bereich von 3000 bis 8000 g/mol und einem Anteil an oligomeren cyclischen Ethern kleiner als 0,5 Gew.-% sind besonders bevorzugt.

- Im Gemisch mit diesen speziellen Polyethern oder auch als alleinige Verbindungen gemäß Bestandteil (B3) können auch Polypropylenoxidpolyole und/oder Copolymerisate und/oder Blockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylen- 40 oxid mit Hydroxyl- oder Acetyl-Endgruppen eingesetzt werden.

Bei den Blockcopolymerisaten mit Molmassen größer 2000 g/mol kann zusätzlich die lösungsvermittelnde Wirkung dieser tensidartigen Verbindungen genutzt werden.

Weiterhin kann durch die Wahl und die Mischung der vorgenannten Polyetherderivate das Fließverhalten und die notwendige Einstellung von Hydrophilie und Hydrophobie der gemischten Zubereitungen entscheidend beeinflusst werden.

- 45 Die erfindungsgemäßen Zubereitungen enthalten als Bestandteil (C) 10 bis 15 Gew.-% an verstärkend wirkenden Füllstoffen.

Für diesen Zweck können organische und anorganische Feststoffe eingesetzt werden, die in den Substanzgemischen der jeweiligen Komponente während der notwendigen Lagerung keine unerwünschten Reaktionen hervorrufen und nach der Mischung der getrennt gelagerten Komponenten den Abbindeverlauf nicht beeinträchtigen.

- 50 Besonders bewährt haben sich Füllstoffe mit einem SiO_2 -Anteil über 90 Gew.-%, wie Quarzmehl und feinteilige Kieselsäuren synthetischen oder natürlichen Ursprungs.

Bevorzugt sind pyrogene Kieselsäuren und Fällungskieselsäuren, die meist in oberflächenmodifizierter Form eingesetzt werden sowie Diatomeenerde unterschiedlicher Fundstellen.

- Gemische von aufbereiteter Diatomeenerde mit einem pH-Wert der 5%-igen wässrigen Suspension von 8 bis 10 und 55 pyrogener, oberflächenmodifizierter Kieselsäure mit BET-Oberflächen von 100 bis 300 m²/g sind besonders bevorzugte Füllstoffe gemäß Bestandteil (C).

- Weiterhin enthalten die erfindungsgemäßen Zubereitungen gemäß Bestandteil (D) 4 bis 10 Gew.-% an weiteren Wirkstoffen wie Farbstoffen und Farbpigmenten, an Aromen und Geschmackskorrigentien, an Startersubstanzen wie beispielsweise Sulfoniumsalzen oder Säuren, an aminischen oder alkalischen Verzögerern, an beschleunigend wirkenden 60 Verbindungen und an weiteren nicht polymeren Tensiden.

Der Einsatz der erfindungsgemäßen Zubereitungen kann in sehr unterschiedlichen zahnmedizinisch oder zahntechnisch verwendeten Dentalmassen erfolgen. Bevorzugte Einsatzgebiete solcher Dentalmassen sind die einphasige und die zweiphasige zahnmedizinische Abformung und die Bissregistrierung.

- Gegenstand der Erfindung sind auch Behälter und Mischvorrichtungen, enthaltend aus den erfindungsgemäßen Zubereitungen hergestellte Massen, insbesondere Dentalmassen, wie Kartuschen, Beutel, Abformlöffel, statische und dynamische Mischer bzw. Mischgeräte. 65

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert, ohne sie auf diese zu beschränken.

Beispiele

Herstellungsbeispiele Basis- und Katalysatorpasten

Die Herstellung eines Bis-Aziridinopolyethers mit einem niedrigen Gehalt an cyclischen oligomeren Polyethern, ausgehend von einem Bis-Aziridinopolyether, der gemäß der DE-C-17 45 810 erhalten wurde, erfolgt gemäß Herstellungsbeispiel 2 von DE-A-197 40 234. 5

Die Bestimmung des Restgehalts der cyclischen oligomeren Polyether in diesen Aziridinopolyether wird gaschromatographisch nach der in DE-A-197 40 234 beschriebenen Methode vorgenommen. 10

Aus diesem Bis-Aziridinopolyether mit einer zahlenmittleren Molmasse von 6100 g/Mol und einem Einbauverhältnis von Ethylenoxid- zu Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6 sowie einem Restgehalt von 0,25 Gew.-% an oligomeren cyclischen Polyethern werden die in Tabelle 1 charakterisierten Basiskomponenten auf einem Laborkneter im 500 g-Maßstab hergestellt. 15

Die Herstellung der in Tabelle 2 charakterisierten Katalysatorpasten erfolgt im Laborkneter im 100 g-Maßstab.

Zur Ermittlung der in den Tabellen 4 und 5 angegebenen Eigenschaften werden die Komponenten gemäß den Beispielen in Tabelle 3 auf dem Block gemischt.

Herstellung von Abdrücken

Die Katalysatorkomponenten und die Basiskomponenten wurden im angegebenen Verhältnis auf dem Anmischblock gemischt, die Mischungen auf ein Metalltray übertragen und der gefüllte Abdrucklöffel in den Mund des Probanden eingeführt. 20

In den erfindungsgemäßen Beispielen 1, 2, 3, 5, 6, 7 und in den Vergleichsbeispielen 1 und 2 wurde der Abdrucklöffel ausschließlich mit der angemischten Masse befüllt (Monophasentechnik).

Im erfindungsgemäßen Beispiel 4 wurde der Abdrucklöffel mit der Masse des erfindungsgemäßen Beispiels 3 befüllt, die Zähne des Probanden hingegen mit der Masse des erfindungsgemäßen Beispiels 4 umspritzt (Doppelmischtechnik). 25

Im Vergleichsbeispiel 3 wurde der Abdrucklöffel mit der Masse des Vergleichsbeispiels 1 befüllt, die Zähne des Probanden hingegen mit der Masse des Vergleichsbeispiels 3 umspritzt (Doppelmischtechnik).

Nach einer Abbindezeit von 6 Minuten, gerechnet von Mischbeginn, wurden die Abdrücke entnommen.

Die Entnehmbarkeit des Abdrucks aus dem Mund des Probanden wurde gemäß der in DE-A-197 40 234 beschriebenen Vorgehensweise jeweils an acht Probanden mit unterschiedlichen Gebissituationen von zwei Durchführenden bewertet und die subjektiven Eindrücke gemittelt. 30

Es wurde folgendes Bewertungsschema für die Entnehmbarkeit aus dem Mund zu Grunde gelegt:

1 (sehr gut), 2 (gut), 3 (genügend), 4 (mangelhaft), 5 (schlecht):

Im Anschluss an die Bewertung der Entnehmbarkeit wurde im Abdruck das Anfließverhalten der angemischten Abformzubereitung durch Betrachtung der Sulcuswiedergabe einschließlich Präparationsgrenze und Beurteilung der Details der Oberflächenstruktur bewertet. 35

Bewertung	Kriterien	
1	Sulcus und Präparationsgrenze werden fein auslaufend absolut fehlerfrei wiedergegeben. Perfekte Wiedergabe der Oberflächendetails der Zahnhartsubstanz (Präparationsriefen, Randspalt bei Füllungen, Übergänge). Schleimhautprofil ist exakt dargestellt.	40
2	Sulcus und Präparationsgrenze werden gut wiedergegeben. Gute Wiedergabe der Oberflächendetails der Zahnhartsubstanz (Präparationsriefen nicht vollständig aufgelöst, Randspalte gut feststellbar).	45
3	Sulcus und Präparationsgrenze sind nicht durchgehend wiedergegeben.	50
		55
		60

Bestimmung der Entformbarkeit des Abdrucks vom Gipsmodell 65

Die Bestimmung der Entformbarkeit wurde unter Verwendung eines speziell präparierten Unterkiefer-Kunststoff-Modells

dells durchgeführt.

Bei diesem Unterkiefer-Kunststoff-Modell wurden die 6 Frontzähne (zahnärztliche Bezeichnung = 43, 42, 41, 31, 32, 33) so präpariert, dass ein sehr starker Substanzverlust bei den präparierten Zähnen 41 und 31 gegeben war.

- Weiterhin wurde der Prämolare 45 mit starken Unterschnitten versehen und als Beispiel eines alleinstehenden, durch Paradontalschädigung stark substanzreduzierten Zahnes in die Bewertung einbezogen.

Das Kunststoff-Modell wurde mit den angegebenen Abformzubereitungen abgeformt und die so erhaltenen Abdrücke wurden nach einer Liegezeit von einer Stunde mit einem Stone-Gips ausgegossen.

Nach einer Gips-Aushärtezeit von 24 Stunden wurde der Abdruck vom Modell entformt und bewertet.

10	Bewertung	Kriterien
	1	Das Gipsmodell konnte schnell und ohne großen Kraftaufwand entformt werden und wies keine Beschädigungen (Brüche) auf.
15	2	Das Gipsmodell wies keine Beschädigungen auf.
20	3	Nur die beiden sehr stark substanzreduzierten und deshalb sehr bruchgefährdeten Zähne (41 und 31) werden bei der Entformung beschädigt (gebrochen).
25	4	Mehr als drei der präparierten Zähne (43, 42, 41, 31, 32, 33) werden bei der Entformung beschädigt (Bruchschädigung).
30	5	Die präparierten Zähne (43, 42, 41, 31, 32, 33) werden bei der Entformung beschädigt (Bruchschädigung) <u>und</u> der alleinstehende Prämolare (45) reißt vom Gipsmodell ab.

- Die Bestimmung der Entformbarkeit wurde jeweils von drei Personen vorgenommen. Die drei Einzelwerte wurden gemittelt.

Die Zubereitungen der Erfindungsbeispiele bezüglich der aushärtenden Abformzubereitungen entsprechen in allen Punkten den erfindungsgemäßen Kriterien und Maßgaben, während die Vergleichsbeispiele diese Kriterien und Maßgaben in mindestens einem Punkt nicht erfüllen.

- Die Shore A-Härte-Werte der Erfindungsbeispiele liegen im gewünschten Bereich für weiche Abformmassen (Shore A: 45 bis 55, gemessen nach DIN 53505).

Die Vorteile der Entnehmbarkeit aus dem Mund und Entformbarkeit des Gips-Modells, die mit den Zubereitungen der erfindungsgemäßen Beispiele 1 bis 7 erreicht werden, gehen aus Tabelle 4 hervor.

- Die Vorteile im Anfließverhalten der angemischten Abformzubereitungen (Zeichnungsschärfe) gehen aus Tabelle 5 hervor.

Tabelle 1

Zubereitung der Basiskomponenten

Bestandteil		Erfindungsgemäße Basiskomponenten							Vergleich	
		B 1	B 2	B 3	B 4	B 5	B 6	B 7	VB 1	VB 2
(A)	Bis-Aziridinpolyether, $M_n = 6100$ g/Mol, Einbauverhältnis Ethylenoxid- zu Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,5, Restgehalt an oligomeren cyclischen Polyethern von 0,25 Gew.-%	54,7	51,6	60,1	79,9	54,5	53,0	54,0	—	57,8
(B1)	• Dibenzyltoluol • C ₂₀ bis C ₂₅ -Aromatengemisch • Acetyltributylcitrat	7,9	0,2	13,1	7,1	4,1	15,1	5,0	11,2	11,2
(B2)	• Synthetisches Fett mit einem Stearoylanteil von 75 Gew.-% • Hydriertes Palmöl	15,3	18,9	9,6	5,0	17,1	15,0	17,7		
(B3)	• Bisacetylpolyether, $M_n = 5950$ g/Mol, Einbauverhältnis Ethylenoxid- : Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6; Restgehalt an oligomeren cyclischen Polyethern von 0,29 Gew.-% • Polypropylendiol mit einer Molmasse von 2000 g/Mol • Blockcopolymer aus einem Polypropylenoxidmittelblock und Ethylenoxid-Endblöcken und einer Molmasse von 6500 g/Mol	15,0	21,3	7,0	1,6	—	—	6,2		
(C)	Diatomeenerde, pH-Wert der 5 %-igen wässrigen Dispersion: 9,4	4,9	6,0	7,6	2,0	6,5	7,0	7,6	13,9	13,9
(D)	• Aromen • Laurylimidazol • Farbpaste, grau	0,1 0,5 1,6	0,3 0,3 1,4	0,3 0,7 1,4	0,3 0,7 2,1	0,3 0,7 1,8	0,3 0,3 1,7	0,2 0,5 1,8	2,6 2,6	2,6
(-)	• Aziridinpolyether, hergestellt gemäß DE-C-1 745 810, $M_n = 6100$ g/Mol Einbauverhältnis von Ethylenoxid- zu Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6; enthaltend 8,2 Gew.-% an cyclischen Oligomeren • Hydrierter Rindertalg								57,8	—
									14,5	14,5

Tabelle 2

Zubereitung der Katalysatorkomponenten

Bestandteil	Erfindungsgemäße Katalysatorkomponenten		Vergleich
	K 1	K 2	VK 1
(B1) Acetyltributylcitrat Dibenzyltoluol	39,9	18,9 5,5	32,0
(B2) Synthetisches Fett mit einem Stearoylanteil von 75 Gew.-%	—	2,0	
(B3) • Bisacetylpolyether, $M_n = 5950$; Einbauverhältnis: Ethylenoxid- : Tetrahydrofuran-Einheiten von 1 : 3,6; Restgehalt an oligomeren cyclischen Polyethern von 0,29 Gew.-% • Blockcopolymer aus einem Polypropylenoxidmittelblock und Polyethylenoxid-Endblocken und einer Molmasse von 6500 g/Mol	0,5	28,9	
	3,5	2,7	5,8
(C) • Diatomeenerde • Pyrogene Kieselsäure, hydrophob modifiziert, BET-Oberfläche $160 \text{ m}^2 / \text{g}$	12,1	23,0	9,5
	24,1	5,3	19,1
(D) • Sulfoniumstarter gemäß Beispiel 27 der DE-A-2 515 593 • Farbpaste, rot	19,3	13,4	32,9
	0,6	0,3	0,7

Tabelle 3

Charakterisierung der Zubereitung der aushärtenden Abformzubereitungen

	Erfindungsgemäße Beispiele							Vergleichsbeispiele		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
Basiskomponente gemäß Tabelle 1	B 3	B 2	B 1	B 4	B 5	B 6	B 7	VB 1	VB 2	VB 1
Katalysatorkomponente gemäß Tabelle 2	K 1	K 1	K 1	K 2	K 1	K 1	K 1	K 1	K 1	VK 1
Mischungsverhältnis nach Gewicht	1 : 4,2	1 : 4,1	1 : 4,2	1 : 1,7	1 : 5,0	1 : 4,9	1 : 4,8	1 : 4,2	1 : 4,1	1 : 5,6
Katalysatorkomponente : Basiskomponente										

Tabelle 4

Beurteilung der Entformbarkeit

		Entnehmbarkeit aus dem Mund (Durchschnittswerte)	Entformbarkeit des Gips-Modells (Durchschnittswerte)
5			
10	Erfindungsbeispiel		
	1	1,6	1,7
15	2	1,3	1,3
	3	1,4	1,3
	4	1,5	1,7
20	5	1,6	1,7
	6	1,4	1,7
	7	1,7	2,0
25	Vergleichsbeispiel		
	1	4,3	3,7
30	2	4,8	4,2
	3	2,7	2,7

Tabelle 5

Charakterisierung der ausgehärteten Dentalmasse und des Fließverhaltens

Eigenschaft	Erfindungsbeispiele							Vergleichsbeispiele		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
Shore A-Härte, DIN 53505 (gemessen nach 24 h)	54	47	50	53	52	52	55	60	64	58
Zugfestigkeit (MPa), interne Norm	1,5	1,1	1,3	1,0	1,7	1,5	1,6	1,5	1,8	1,5
Reißdehnung (%), interne Norm	140	130	130	95	190	143	158	94	107	150
Konsistenz nach EN 24823 (in mm Scheibendurchmesser)	37	32	35	42,5	35	38	31	36	34	35
Spaltfließfähigkeit („Halbfischflossentest“) in mm Fließstrecke	26	16	27	26	21	27	14	20	16	17
Wiedergabegenauigkeit (Beurteilung, Durchschnittswerte)	1,1	n.a.	1,3	1,0	1,3	1,1	n.a.	2,1	2,4	2,4

n.a. = nicht anwendbar (Tray-Materialien)

Patentansprüche

1. Zubereitung, enthaltend

(A) 30 bis 56 Gew.-% Aziridinopolyether mit einem Gehalt von cyclischen Polyethern kleiner als 5,0 Gew.-%

%;

(B) 30 bis 45 Gew.-% Verbindungen, die eine Weichstellung der ausgehärteten Dentalmassen bewirken;

(C) 10 bis 15 Gew.-% Füllstoffe;

(D) 4 bis 10 Gew.-% weitere Wirkstoffe;

mit den Maßgaben, dass

– das Gewichtsverhältnis zwischen den Bestandteilen (A) und (C) zu den Verbindungen des Bestandteils (B) 1,2 bis 2,1 beträgt;

– der Bestandteil (B) aus Verbindungen mit Molmassen kleiner 500 g/Mol (B1) und aus Trisacylestern des Glycerins nicht tierischen Ursprungs mit Molmassen zwischen 500 bis 2000 g/Mol (B2) sowie aus Verbindungen mit Molmassen größer 2000 g/Mol (B3) besteht und

– das Gewichtsverhältnis zwischen (B1) und (B3) 1 : 0,8 bis 1 : 2,3 beträgt.

2. Zubereitung gemäß Anspruch 1, wobei als Bestandteil (A) Bis-Aziridinopolyether mit Aziridinoäquivalentmassen von 2000 bis 4000 g/Äquivalent verwendet werden, der Polyetheranteil aus Oxytetramethylen- und Oxydimethylen-Einheiten im Verhältnis 4 : 1 bis 3 : 1 besteht und der Anteil an oligomeren cyclischen Ethern in den Bis-Aziridinopolyethern kleiner als 0,5 Gew.-% ist.

3. Zubereitung gemäß Anspruch 1, wobei der Bestandteil (B1) typische Weichmacher vom Estertyp, wie Ethyl- oder Butylester der Citronensäure oder der Acetylcitronensäure, Phthalsäureester längerer verzweigter Alkohole, Dialkylester von Dicarbonsäuren, wie Bis(2-ethylhexyl)-adipat, aromatische und aliphatische Sulfonsäureester, wie Alkylsulfonsäureester des Phenols oder von Alkanolen und typische aromatische Weichmacher, wie Polyphenyle, Dibenzyltoluol, Isomerengemische von C₂₀- bis C₃₀-Aromaten umfasst und hierbei die Verwendung von Gemischen aus Weichmachern des Estertyps und des aromatischen Typs bevorzugt ist.

4. Zubereitung gemäß Anspruch 1, wobei Trisacylester des Glycerins gemäß Bestandteil (B2) verwendet werden und hierbei künstliche Fette mit einem Stearoylgehalt von mehr als 65 Gew.-% des Triglycerids bevorzugt sind.

5. Zubereitung gemäß Anspruch 1, wobei als flüssige Polymere gemäß Bestandteil (B3) solche vom Polyethertyp, Polyestertyp, Polyurethantyp, Polycarbonattyp, Polyolefintyp eingesetzt werden und hierbei als Endgruppen Hydroxyl-, Ether-, Alkyl- und Acylgruppen bevorzugt sind.

6. Zubereitung gemäß Anspruch 5, wobei die flüssigen Polymeren vom Polyethertyp die gleiche oder eine ähnliche Zubereitung und Molmasse besitzen, wie die als Bestandteil (A) verwendeten Aziridinopolyether, jedoch Hydroxyl- oder Acetyl-Endgruppen tragen.

7. Zubereitung gemäß Anspruch 5, wobei die flüssigen Polymeren vom Polyethertyp Polypropylenoxidpolyole sind.

8. Zubereitung gemäß Anspruch 5, wobei die flüssigen Polymeren vom Polyethertyp statistische Copolymerisate und bzw. oder Blockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Hydroxyl- oder Acetyl-Endgruppen sind.

9. Zubereitung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei als Bestandteil (C) Gemische von feinteiligen Kiesel-säuren natürlichen und künstlichen Ursprungs verwendet werden und hierbei Diatomeenerde und pyrogene, ober-flächenmodifizierte Kiesel-säuren mit BET-Oberflächen von 100 bis 300 m²/g bevorzugt sind.

10. Verwendung von Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Herstellung von Dentalmassen.

11. Verwendung von Dentalmassen gemäß Anspruch 10 zur Abformung im zahnmedizinischen oder zahntechni-schen Bereich.

12. Behältnis, enthaltend mindestens eine Dentalmasse, hergestellt aus Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

13. Mischvorrichtung, enthaltend mindestens eine Dentalmasse, hergestellt aus Zubereitungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.

Family list

12 family members for:

DE10001747

Derived from 9 applications.

Back to DE10001747

1 ZUBEREITUNGEN AUF POLYETHERBASIS UND DEREN VERWENDUNG

Publication info: AT295142T T - 2005-05-15

2 Polyether based preparation and the use thereof

Publication info: AU772056 B2 - 2004-04-08

3 Polyether based preparation and the use thereof

Publication info: AU2516001 A - 2001-07-31

4 Dental composition comprising aziridine polyether, softeners, fillers and other active agents

Publication info: DE10001747 A1 - 2001-07-26

DE10001747 C2 - 2003-02-13

5 ZUBEREITUNGEN AUF POLYETHERBASIS UND DEREN VERWENDUNG

Publication info: DE50106198D D1 - 2005-06-16

6 POLYETHER BASED PREPARATION AND THE USE THEREOF

Publication info: EP1248588 A1 - 2002-10-16

EP1248588 B1 - 2005-05-11

7 Polyether based preparations and the use thereof

Publication info: JP2003520216T T - 2003-07-02

8 Polyether based preparations and the use thereof

Publication info: US6919386 B2 - 2005-07-19

US2003109596 A1 - 2003-06-12

9 POLYETHER BASED PREPARATION AND THE USE THEREOF

Publication info: WO0152792 A1 - 2001-07-26

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide